

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. März 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/18318 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 211/51, 215/50, 217/58, C07D 295/12, C07C 215/14, 233/43

(74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGESSELLSCHAFT; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03121

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. März 2001 (19.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 42 787.1 31. August 2000 (31.08.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WELLA AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHASSOT, Laurent [CH/CH]; La Chapellenie, CH-1724 Praroman (CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 19, CH-3182 Überstorf (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/18318 A1

(54) Title: N-BENZYL-P-PHENYLENEDIAMINE-DERIVATIVES CONTAINING COLOURING AGENTS FOR KERATIN FIBRES AND NOVEL N-BENZYL-P-PHENYLENEDIAMINE-DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: N-BENZYL-P-PHENYLENDIAMIN-DERIVATE ENTHALTENDE FÄRBEMITTEL FÜR KERATINFASERN SOWIE NEUE N-BENZYL-P-PHENYLENDIAMIN-DERIVATE

(57) Abstract: The invention relates to colouring agents for keratin fibres containing N-benzyl-p-phenylenediamine derivatives of general formula (I) or the physiologically compatible water soluble salts thereof, in addition to novel N-benzyl-p-phenylenediamine derivatives.

(57) Zusammenfassung: N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze, enthaltende Färbemittel für Keratinfasern sowie neue N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate.

## B e s c h r e i b u n g

### **N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate enthaltende Färbemittel für Keratinfasern sowie neue N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate**

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwickler-substanz/Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate enthalten, sowie neue N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate.

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol und Derivate des m-Phenylendiamins zu nennen sind.

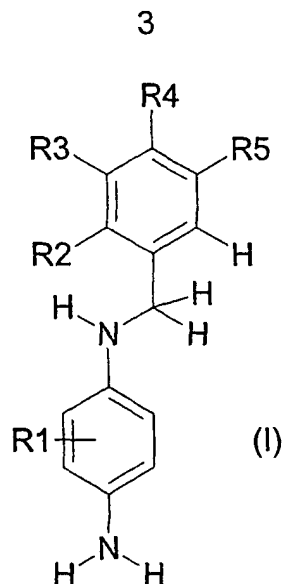
An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibeechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen

Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Aus der DE-OS 34 32 214 sind bereits Mittel zum Färben von Haaren mit einem Gehalt an bestimmten N-Benzyl-p-phenylendiamin, beispielsweise N-Benzyl-p-phenylendiamin, N4-Benzyl-1,4-diamino-2-methylbenzol und 2-(((4-aminophenyl)amino)methyl)-4,6-dichlor-phenol, bekannt. Diese Verbindungen erfüllen jedoch die an Farbstoffe für Oxidationsfärbemittel gestellten Anforderungen nicht in jeder Hinsicht. Es bestand daher weiterhin ein Bedarf nach geeigneten neuen Farbstoffen.

Es wurde nun gefunden, dass bei Verwendung von N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivaten der allgemeinen Formel (I) intensive braune, blaue und rote Farbnuancen erhalten werden.

Gegenstand der vorliegende Erfindung ist daher ein Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Pelzen, Federn oder Haaren, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, das als Entwicklersubstanz mindestens ein N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivat der Formel (I) enthält,



worin

- R1** gleich Wasserstoff, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe oder einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe ist ;
- R2** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer Cyanogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylaminogruppe, einer Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, einer Di-(hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)aminogruppe, einer (Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)-aminogruppe, einer Trifluormethangruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe, einer Dihydroxy-(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe oder eine Morpholinogruppe ist;
- R3, R4** unabhängig voneinander Wasserstoff ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe,

eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylaminogruppe, eine Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylaminogruppe, eine Di-(hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)aminogruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine Acetamidogruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe oder eine Dihydroxy-(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe darstellen oder **R3** und **R4** gemeinsam eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden;  
**R5** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe oder einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe ist;

unter der Bedingung, dass

- (i) mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist und
- (ii) **R1** nicht gleich Wasserstoff oder einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe ist, wenn gilt **R2=R4=R5=** Wasserstoff und **R3=** Chlor.

Als Verbindungen der Formel (I) können beispielweise genannt werden:

N-((2-Aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-Aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((4-Aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((4-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-(1-Hydroxyethoxy)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-(1-Hydroxyethoxy)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((4-Hydroxy-3,5-dimethyl-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((4-(1-Hydroxyethoxy)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((4-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-

diaminobenzol, N-((2-(2-Hydroxyethylamino)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-(Bis-(2-hydroxyethyl)amino)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-Dimethylamino-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-Pyrrolidino-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-(2-Hydroxyethylamino)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-(Bis-(2-hydroxyethyl)amino)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-Dimethylamino-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-Pyrrolidino-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((4-(2-Hydroxyethylamino)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((4-(Bis-(2-hydroxyethyl)amino)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((4-Dimethylamino-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((4-Pyrrolidino-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-Benzo[1,3]dioxol-5-ylmethyl-1,4-diaminobenzol, N-Benzo[1,3]dioxol-6-ylmethyl-1,4-diaminobenzol, N-{2-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid, N-{3-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid, N-{4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid, N-((2,3-Diaminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2,3-Dihydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2,4-Diaminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2,4-Dihydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2,5-Diaminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2,5-Dihydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2,6-Diaminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2,6-Dihydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-Hydroxy-3-aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-Hydroxy-4-aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-Hydroxy-5-aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-Hydroxy-4-aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-Hydroxy-5-aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-Amino-3-hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-Amino-4-hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N<sup>1</sup>-((2-Aminophenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, N<sup>1</sup>-((2-Aminophenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol, N<sup>1</sup>-((3-Aminophenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol,

N<sup>1</sup>-((3-Aminophenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol, N<sup>1</sup>-((3-Hydroxyphenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, N<sup>1</sup>-((3-Hydroxyphenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol, N<sup>1</sup>-((4-Aminophenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, N<sup>1</sup>-((4-Aminophenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol, N<sup>1</sup>-((4-Hydroxyphenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, N<sup>1</sup>-((4-Hydroxyphenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol, N<sup>4</sup>-((2-Aminophenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, N<sup>4</sup>-((2-Aminophenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol, N<sup>4</sup>-((3-Aminophenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, N<sup>4</sup>-((3-Aminophenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol, N<sup>4</sup>-((3-Hydroxyphenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, N<sup>4</sup>-((3-Hydroxyphenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol, N<sup>4</sup>-((4-Aminophenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, N<sup>4</sup>-((4-Aminophenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol, N<sup>4</sup>-((4-Hydroxyphenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol, N<sup>4</sup>-((4-Hydroxyphenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in denen

- (i) **R1** und einer der Reste **R2** bis **R5** Wasserstoff bedeuten und/oder
- (ii) 3 der Reste **R1** bis **R5** gleich Wasserstoff sind und die beiden verbleibenden Reste unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Methoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe darstellen oder (im Falle von **R3** und **R4**) gemeinsam eine –O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden, wobei **R2** keine Hydroxygruppe ist und mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist; und/oder
- (iii) 4 der Reste **R1** bis **R5** gleich Wasserstoff sind und der 5. Rest eine Methoxygruppe, eine Hydroxyethoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe bedeutet, wobei **R2** keine Hydroxygruppe ist und mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist;

unter der Bedingung, dass mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist und **R1** nicht gleich Wasserstoff oder einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe ist, wenn gilt **R2=R4=R5**= Wasserstoff und **R3**= Chlor.

Besonders bevorzugt sind die folgenden N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate der Formel (I): N-((3-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-Aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((2-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-Hydroxy-3,5-dimethyl-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-Benzo[1,3]dioxol-5-ylmethyl-1,4-diamino-benzol; N-{4-[(4-Aminophenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid und N-((4-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

Die N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate der Formel (I) sind in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Gesamtmenge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise 2,6-Diamino-pyridin,



2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)-amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-

2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen Verbindungen der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwicklungssubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, diese Verbindungen gemeinsam mit bekannten Entwicklungssubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethanol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten (beispielsweise 4-Amino-3-methylphenol), 4,5-Diamino-1-benzyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-((4'-methylbenzyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-methoxybenzyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(3'-methoxybenzyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-((4'-methylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-methoxyphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(3'-methoxyphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-1H-pyrazol, 4-Amino-1-((4-methoxyphenyl)methyl)-5-(methylamino)-1H-pyrazol, 4-Amino-5-((2-hydroxyethyl)amino)-1-(phenylmethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-3-phenyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenyl-1H-Pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-isopropyl)-1H-pyrazol oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt. Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß (beispielsweise in einem Verhältnis (Kuppler : Entwickler) von 1:2 bis 1:0,5) vorhanden sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'-imino-2'',5''-cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'-amino-3'-methyl-phenyl)-(4''-imino-3''-methyl-2'',5''cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino-4-

nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5-hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraamino-antrachinon, enthalten. Die vorgenannten Farbkomponenten können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,1 bis 4 Gewichtsprozent enthalten sein.

Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwickler-substanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Darüber hinaus können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel, falls dieses zur Färbung von Haaren verwendet werden soll, noch weitere für kosmetische Mittel übliche Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole,

beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothersäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch

mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 50 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf. Das nach dem Vermischen mit dem Oxidationsmittel erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel hat vorzugsweise einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12-prozentigen, vorzugsweise 6-prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6-prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugeweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Das erfindungsgemäße Färbemittel mit einem Gehalt an N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivaten der Formel (I) als Entwicklersubstanz ermöglicht Färbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bietet das erfindungsgemäße Färbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten

eine breite Palette verschiedener Farbtönen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften des Färbemittels gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß dieses Mittel insbesondere auch eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglicht.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren, beispielsweise dem in den Ausführungsbeispielen beschriebenen Verfahren, erfolgen.

Die N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate der Formel (I) sind gut in Wasser löslich und ermöglichen Färbungen mit hoher Farbintensität und ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibechtheit anbetrifft. Sie weisen weiterhin eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der hier beschriebenen Oxidationsfärbemitteln, auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate der allgemeinen Formel (I), wobei **R4** nicht gleich einer Nitrogruppe, einer Methylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Aminogruppe, einer Dimethylaminogruppe, einem Bromatom oder einem Chloratom ist, wenn gilt **R1=R2=R3=R5=** Wasserstoff; oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

## Beispiele

### **Beispiele 1: Synthese von N-Benzyl-1,4-diamino-benzolen**

0,031 g (0,15 mmol) N-(4-Aminophenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und 0,10 mmol des entsprechenden Aldehyds werden in 1,2-Dichlorethan gelöst. Anschliessend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1-molar in 1,2-Dichlorethan) und 0,06 g  $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$  (0,3 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur (20-25 °C) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol und 1,5 ml einer 2,9-molaren ethanolische Salzsäurelösung auf 50 °C erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

#### **a. N-((3-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 3-Hydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (87% der Theorie)

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  215(100)

#### **b. N-((4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 4-(2-Hydroxyethoxy)-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (75% der Theorie)

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  259(100)

#### **c. N-{4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 4-Acetamino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (76% der Theorie)

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  256(100)



d. 4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-2,6-dimethyl-phenol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2,6-Dimethyl-4-hydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (79% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 243(100)

e. N-Benzo[1,3]dioxol-5-ylmethyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,4-Methylenedioxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (79% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 316(100)

f. N-((4-Hydroxyphenyl)-methyl)-1,4-diaminobenzol

Verwendeter Aldehyd: 4-Hydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (100% der Theorie)

Massspketren: MH<sup>+</sup> 215(100)

g. N-((4-Aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: N-(4-Formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Ausbeute: 0,025 g (77% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 214(100)

h. N-(2-Amino-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-Amino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (77% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 214(100)

i. N-(2-Methoxy-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-Methoxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (83% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 229(100)

j. 4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-1,2-dihydroxy-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0.025 g (82% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 231(100)

k. 5-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-1,3-dihydroxy-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,5-Dihydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (82% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 231(100)

l. 5-(4-Amino-phenyl)aminomethyl-1,3-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,5-Diamino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (66% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 228(100)

m. N-((4-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Methoxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (83% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 229(100)

n. 4-Amino-2-[(4-amino-phenylamino)-methyl]-phenol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: N-(4-Hydroxy-3-formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester

Ausbeute: 0,025 g (73% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 230(100)

o. N-(4-Pyrrolidin-1-yl-benzyl)-1,4-diamino-benzol

Verwendeter Aldehyd: 4-Pyrrolidino-benzaldehyd

Ausbeute: 10 g (30% der Theorie)

p. 2-[4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenyl]-(2-hydroxyethyl)-amino]-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-(Bis(2-Hydroxyethyl)amino)-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (60% der Theorie)

q. N-(4-Nitro-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Nitro-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (79% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 244(20)

r. N-(4-Dimethylamino-benzyl)-1,4-diamino-benzol

Verwendeter Aldehyd: 4-Dimethylamino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (100% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 242(25)

s. 2-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-1,4-dihydroxy-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,6-Dihydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (82% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 231(100)

t. N-(2,4-Dinitro-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2,4-Dinitro-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (69% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 289(70)

u. N-(2-Morpholin-4-yl-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-Morpholino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (70% der Theorie)

**Beispiele 2:** Synthese von N<sup>1</sup>-Benzyl-1,4-Diamino-2-methyl-benzolen  
und N<sup>4</sup>-Benzyl-1,4-Diamino-2-methyl-benzolen

0,033 g (0,15 mmol) eine Mischung aus N-(4-Amino-2-methyl-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und von N-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und 0,1 mmol des entsprechenden Aldehyds werden in 1,2-Dichlorethan gelöst. Anschliessend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1-molar in 1,2-Dichlorethan) und 0,06 g NaBH(OAc)<sub>3</sub> (0,3 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur (20-25 °C) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am

Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol und 1,5 ml einer 2,9-molaren ethanolische Salzsäurelösung auf 50 °C erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

**a. N<sup>1</sup>-(4-Amino-benzyl)-2-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid und N<sup>1</sup>-(4-Amino-benzyl)-3-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: N-(4-Formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Ausbeute: 0,025 g (37% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 228(40)

**b. 4-Amino-2-[(4-amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-phenol Hydrochlorid und 4-Amino-2-[(4-amino-3-methyl-phenylamino)-methyl]-phenol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: N-(4-Hydroxy-3-formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester

Ausbeute: 0,025 g (35% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 244(100)

**c. N<sup>1</sup>-(2-Methoxy-benzyl)-2-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid und N<sup>1</sup>-(2-Methoxy-benzyl)-3-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 2-Methoxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (39% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 243(100)

**d. N<sup>1</sup>-(3-Amino-benzyl)-2-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid und N<sup>1</sup>-(3-Amino-benzyl)-3-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 3-Amino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (37% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 228(100)

e. 3-[(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-phenol Hydrochlorid und  
3-[(4-Amino-3-methyl-phenylamino)-methyl]-phenol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3-Hydroxybenzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (41% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 229(100)

f. N<sup>1</sup>-(4-Methoxy-benzyl)-2-methyl-1,4-diamino-benzol und  
N<sup>1</sup>-(4-Methoxy-benzyl)-3-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendete Aldehydderivat: 4-Methoxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (39% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 243(100)

g. 5-(4-Amino-2-methyl-phenyl)aminomethyl-1,3-diamino-benzol  
Hydrochlorid und 5-(4-Amino-3-methyl-phenyl)aminomethyl-1,3-  
diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,5-Diamino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (32% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 243(100)

h. 2-{4-[(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-phenoxy}-ethanol  
Hydrochlorid und 2-{4-[(4-Amino-3-methyl-phenylamino)-methyl]-  
phenoxy}-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-(2-Hydroxy-ethoxy)-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (36% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 273(100)

i. 2-{4-[(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-phenyl}-(2-hydroxy-  
ethyl)-amino]-ethanol und 2-{4-[(4-Amino-3-methyl-phenylamino)-  
methyl]-phenyl}-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol

Verwendeter Aldehyd: 4-(Bis-(2-hydroxyethyl)-amino)-benzaldehyd

Ausbeute: 10 g (16% der Theorie)

j. N<sup>1</sup>-(2-Amino-benzyl)-2-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid und  
N<sup>1</sup>-(2-Amino-benzyl)-3-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-Amino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (37% der Theorie)

k. 2-[(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-1,4-dihydroxy-benzol  
Hydrochlorid und 2-[(4-Amino-3-methyl-phenylamino)-methyl]-1,4-  
dihydroxy-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,6-Dihydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (39% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 245(100)

l. 2-Methyl-N<sup>1</sup>-(4-nitro-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid und  
3-Methyl-N<sup>1</sup>-(4-nitro-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Nitro-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (37% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 258(100)

m. 2-{4-[(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-phenoxy}-ethanol  
Hydrochlorid und 2-{4-[(4-Amino-3-methyl-phenylamino)-methyl]-  
phenoxy}-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-(2-Hydroxy-ethoxy)-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (36% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 273(100)

n. N-{4-[(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid  
Hydrochlorid und N-{4-[(4-Amino-3-methyl-phenylamino)-methyl]-  
phenyl}-acetamid Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Acetamido-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (36% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 270(100)

o. 4-[(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-phenol Hydrochlorid und  
4-[(4-Amino-3-methyl-phenylamino)-methyl]-phenol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Hydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (41% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 229(100)

p. 2-Methyl-N<sup>1</sup>-(2-morpholin-4-yl-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid  
und 3-Methyl-N<sup>1</sup>-(2-morpholin-4-yl-benzyl)-1,4-diamino-benzol  
Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-Morpholino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (30% der Theorie)

q. N<sup>1</sup>-(4-Dimethylamino-benzyl)-2-methyl-1,4-diamino-benzol und  
N<sup>1</sup>-(4-Dimethylamino-benzyl)-3-methyl-1,4-diamino-benzol

Verwendeter Aldehyd: 4-Dimethylamino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (48% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>-</sup> 254(100)

**Beispiele 3:** Synthese von N<sup>1</sup>-Benzyl-1,4-diamino-2-(2-hydroxyethyl)-  
benzolen und N<sup>4</sup>-Benzyl-1,4-diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzolen

0,038 g (0,15 mmol) eine Mischung von N-(4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und von N-(4-Amino-3-(2-hydroxyethyl)-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und 0,1 mmol des entsprechenden Aldehyds werden in 1,2-Dichlorethan gelöst.

Anschliessend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1-molar in 1,2-Dichlorethan) und 0,06 g NaBH(OAc)<sub>3</sub> (0,3 mmol) zugegeben und die Reaktionmischung wird 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur (20-25 °C) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet.

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol und 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung auf 50 °C erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

a. 2-[5-Amino-2-(4-nitro-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid und 2-[6-Amino-3-(4-nitro-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Nitro-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (34% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 288(100)

b. 2-[5-Amino-2-(3-amino-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid und 2-[6-Amino-3-(3-amino-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3-Amino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (34% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 258(100)

c. 2-[5-Amino-2-(4-amino-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid und 2-[6-Amino-3-(4-amino-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: N-(4-Formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Ausbeute: 0,025 g (34% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 258(50)

d. 2-[5-Amino-2-(4-methoxy-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid und 2-[6-Amino-3-(4-methoxy-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Methoxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (35% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 273(100)



e. 2-[(4-{[4-Amino-2-(2-hydroxy-ethyl)-phenylamino]-methyl}-phenyl)-(2-hydroxyethyl)-amino]-ethanol und 2-[(4-{[4-Amino-3-(2-hydroxyethyl)-phenylamino]-methyl}-phenyl)-(2-hydroxyethyl)-amino]-ethanol

Verwendeter Aldehyd: 4-Bis(2-hydroxyethyl)amino-benzaldehyd

Ausbeute: 15 g (25% der Theorie)

f. 2-[5-Amino-2-(2-methoxy-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid und 2-[6-Amino-3-(2-methoxy-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-methoxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (36% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 273(100)

g. 2-[5-Amino-2-(2-amino-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid und 2-[6-Amino-3-(2-amino-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-Amino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (34% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 258(100)

h. 2-{[4-Amino-2-(2-hydroxy-ethyl)-phenylamino]-methyl}-1,4-dihydroxy-benzol Hydrochlorid und 2-{[4-Amino-3-(2-hydroxy-ethyl)-phenylamino]-methyl}-1,4-dihydroxy-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,6-Dihydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (36% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 275(100)

i. 4-Amino-2-{[4-amino-2-(2-hydroxy-ethyl)-phenylamino]-methyl}-phenol Hydrochlorid und 4-Amino-2-{[4-amino-3-(2-hydroxy-ethyl)-phenylamino]-methyl}-phenol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: N-(4-Hydroxy-3-formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester

Ausbeute: 0,025 g (32% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 274(100)

j. 2-[5-Amino-2-(2-morpholin-4-yl-benzylamino)-phenyl]-ethanol  
Hydrochlorid und 2-[6-Amino-3-(2-morpholin-4-yl-benzylamino)-  
phenyl]-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-Morpholino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (28% der Theorie)

k. 2-[5-Amino-2-(4-dimethylamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol und  
2-[6-Amino-3-(4-dimethylamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol

Verwendeter Aldehyd: 4-Dimethylamino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (42% der Theorie)

l. 2-[2 -Amino-5-(3,5-diamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid  
und 2-[5-Amino-2-(3,5-diamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol  
Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,5-Diamino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (29% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 273(100)

**Beispiele 4 bis 53:** Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

1,25 mmol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 1
1,25 mmol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 1
1,0 g	Kaliumoleat (8-prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ammoniak (22-prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

50 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g einer 6-prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Tabelle 1:**

Beispiel Nr.	Ent- wickler- substanz der Formel (I)	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Di- hydroxy- benzol	II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat	III. 5-Amino-2- methyl- phenol	IV. 1-Naphtol
4.	gemäß Beispiel 1a	braun	dunkelblau	purpur	blau
5.	gemäß Beispiel 1b	dunkel- blond	dunkelblau	purpur	blau
6.	gemäß Beispiel 1c	dunkel- blond	dunkelblau	purpur	blau
7.	gemäß Beispiel 1d	grau	blau	purpur	blau
8.	gemäß Beispiel 1e	dunkel- blond	blau	purpur	blau
9.	gemäß Beispiel 1f	dunkel- blond	blau	purpur	blau

**Tabelle 1 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>Ent- wickler- substanz der Formel (I)</b>	<b>Kupplersubstanz</b>			
		<b>I. 1,3-Di- hydroxy- benzol</b>	<b>II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat</b>	<b>III. 5-Amino-2- methyl- phenol</b>	<b>IV. 1-Naphtol</b>
<b>10.</b>	gemäß Beispiel <b>1g</b>	dunkel- blond	blau	purpur	blau
<b>11.</b>	gemäß Beispiel <b>1h</b>	mittel- blond	blau	purpur	blau
<b>12.</b>	gemäß Beispiel <b>1i</b>	hell- blond	blau	purpur	blaugrau
<b>13.</b>	gemäß Beispiel <b>1j</b>	blond	blau	purpur	blaugrau
<b>14.</b>	gemäß Beispiel <b>1k</b>	dunkel- blond	blau	purpur	blaugrau
<b>15.</b>	gemäß Beispiel <b>1l</b>	braun	blau	purpurblau	blaugrau
<b>16.</b>	gemäß Beispiel <b>1m</b>	dunkel- blond	blau	darkpurpur	blau
<b>17.</b>	gemäß Beispiel <b>1n</b>	hell- blond	blaugrau	purpur	purpur
<b>18.</b>	gemäß Beispiel <b>1o</b>	hell- blond	blau	purpur	blau
<b>19.</b>	gemäß Beispiel <b>1p</b>	mittel- blond	blau	purpur	blau

**Tabelle 1 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>Ent- wickler- substanz der Formel (I)</b>	<b>Kupplersubstanz</b>			
		<b>I.</b> <b>1,3-Di- hydroxy- benzol</b>	<b>II.</b> <b>1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat</b>	<b>III.</b> <b>5-Amino-2- methyl- phenol</b>	<b>IV.</b> <b>1-Naphtol</b>
<b>20.</b>	gemäß Beispiel <b>1q</b>	dunkel- blond	blau	purpur	violett
<b>21.</b>	gemäß Beispiel <b>1r</b>	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>22.</b>	gemäß Beispiel <b>1s</b>	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>23.</b>	gemäß Beispiel <b>1t</b>	hell- blond	blau	purpur	hellviolett
<b>24.</b>	gemäß Beispiel <b>1u</b>	hell- blond	blau	purpur	hellviolett
<b>25.</b>	gemäß Beispiel <b>2a</b>	mittel- blond	blau	purpur	violett
<b>26.</b>	gemäß Beispiel <b>2b</b>	blond	blau	purpur	violett
<b>27.</b>	gemäß Beispiel <b>2c</b>	mittel- blond	blau	purpur	violett
<b>28.</b>	gemäß Beispiel <b>2d</b>	mittel- blond	blau	purpur	blau
<b>29.</b>	gemäß Beispiel <b>2e</b>	mittel- blond	blau	purpur	violett

**Tabelle 1 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>Ent- wickler- substanz der Formel (I)</b>	<b>Kupplersubstanz</b>			
		<b>I.</b> <b>1,3-Di- hydroxy- benzol</b>	<b>II.</b> <b>1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat</b>	<b>III.</b> <b>5-Amino-2- methyl- phenol</b>	<b>IV.</b> <b>1-Naphtol</b>
<b>30.</b>	gemäß Beispiel 2f	mittel- blond	blau	purpur	violett
<b>31.</b>	gemäß Beispiel 2g	blond	blau	purpur	violett
<b>32.</b>	gemäß Beispiel 2h	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>33.</b>	gemäß Beispiel 2i	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>34.</b>	gemäß Beispiel 2j	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>35.</b>	gemäß Beispiel 2k	hell- blond	blau	purpur	grau
<b>36.</b>	gemäß Beispiel 2l	blond	blau	purpur	grauviolett
<b>37.</b>	gemäß Beispiel 2m	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>38.</b>	gemäß Beispiel 2n	dunkel- blond	blau	purpur	violett
<b>39.</b>	gemäß Beispiel 2o	hell- blond	blau	purpur	violett

**Tabelle 1 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>Ent- wickler- substanz der Formel (I)</b>	<b>Kupplersubstanz</b>			
		<b>I.</b> <b>1,3-Di- hydroxy- benzol</b>	<b>II.</b> <b>1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat</b>	<b>III.</b> <b>5-Amino-2- methyl- phenol</b>	<b>IV.</b> <b>1-Naphtol</b>
<b>40.</b>	gemäß Beispiel 2p	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>41.</b>	gemäß Beispiel 2q	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>42.</b>	gemäß Beispiel 3a	mittel- blond	blau	purpur	blaugrau
<b>43.</b>	gemäß Beispiel 3b	hell- blond	blau	purpur	blau
<b>44.</b>	gemäß Beispiel 3c	dunkel- blond	blau	purpur	violett
<b>45.</b>	gemäß Beispiel 3d	hell- blond	blau	purpur	Hell-blau
<b>46.</b>	gemäß Beispiel 3e	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>47.</b>	gemäß Beispiel 3f	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>48.</b>	gemäß Beispiel 3g	hell- blond	blau	purpur	hellblau
<b>49.</b>	gemäß Beispiel 3h	hell- blond	blau	purpur	violett

**Tabelle 1** (Fortsetzung)

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>Ent- wickler- substanz der Formel (I)</b>	<b>Kupplersubstanz</b>			
		<b>I.</b> 1,3-Di- hydroxy- benzol	<b>II.</b> 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat	<b>III.</b> 5-Amino-2- methyl- phenol	<b>IV.</b> 1-Naphtol
<b>50.</b>	gemäß Beispiel 3i	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>51.</b>	gemäß Beispiel 3j	hell- blond	blau	purpur	hellblau
<b>52.</b>	gemäß Beispiel 3k	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>53.</b>	gemäß Beispiel 3l	hell- blond	blau	purpur	Violett



**Beispiele 54 bis 123: Haarfärbemittel**

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	N-(Benzyl)-1,4-diamino-benzol (Entwicklersubstanz <b>E1</b> bis <b>E7</b> der Formel (I) gemäß Tabelle 2)
U g	Entwicklersubstanz <b>E8</b> bis <b>E15</b> gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz <b>K11</b> bis <b>K36</b> gemäß Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff <b>D1</b> bis <b>D3</b> gemäß Tabelle 3
10,0 g	Kaliumoleat (8-prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22-prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Beispiele 124 bis 165:** Haarfärbemittel

Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	N-(Benzyl)-1,4-Diamino-benzol (Entwicklersubstanz <b>E1</b> der Formel (I) gemäß Tabelle 2)
U g	Entwicklersubstanz <b>E8</b> bis <b>E15</b> gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz <b>K11</b> bis <b>K36</b> gemäss Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff <b>D2</b> gemäss Tabelle 3
15,0 g	Cetylalkohol
0,3 g	Ascorbinsäure
3,5 g	Natriumlaurylalkoholdiglycoethersulfat, 28-prozentige wässrige Lösung
3,0 g	Ammoniak, 22-prozentige wässrige Lösung
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
ad 100 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6-prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

**Tabelle 2:**

<b>Entwicklersubstanzen</b>	
<b>E1</b>	N-((3-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid
<b>E2</b>	N-((4-Aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid
<b>E3</b>	N-((4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid
<b>E4</b>	N-((4-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid
<b>E5</b>	N-{4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid Hydrochlorid
<b>E6</b>	N-((4-Hydroxyphenyl)-methyl)-1,4-diaminobenzol
<b>E7</b>	N-Benzo[1,3]dioxol-5-ylmethyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid
<b>E8</b>	1,4-Diaminobenzol
<b>E9</b>	2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
<b>E10</b>	3-Methyl-4-amino-phenol
<b>E11</b>	4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
<b>E12</b>	4-Amino-phenol
<b>E13</b>	N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat
<b>E14</b>	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
<b>E15</b>	2,5-Diaminotoluol-sulfat

**Tabelle 3:**

<b>Direktziehende Farbstoffe</b>	
<b>D1</b>	2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin
<b>D2</b>	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
<b>D3</b>	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

**Tabelle 4:**

<b>Kupplersubstanzen</b>	
<b>K11</b>	1,3-Diaminobenzol
<b>K12</b>	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
<b>K13</b>	1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol-sulfat
<b>K14</b>	2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
<b>K15</b>	3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin
<b>K16</b>	3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin-dihydrochlorid
<b>K17</b>	2,4-Diamino-5-ethoxy-toluol-sulfat
<b>K18</b>	N-(3-Dimethylamino)phenylharnstoff
<b>K19</b>	1,3-Bis(2,4-Diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
<b>K21</b>	3-Amino-phenol
<b>K22</b>	5-Amino-2-methyl-phenol
<b>K23</b>	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
<b>K24</b>	5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
<b>K25</b>	1-Naphthol
<b>K26</b>	1-Acetoxy-2-methyl-naphthalin
<b>K31</b>	1,3-Dihydroxy-benzol
<b>K32</b>	2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
<b>K33</b>	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
<b>K34</b>	4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol-hydrochlorid
<b>K35</b>	3,4-Methylenedioxy-phenol
<b>K36</b>	2-Amino-5-methyl-phenol

**Tabelle 5:** Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	54	55	56	57
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E1	0,25	0,20	0,20	0,20
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	58	59	60	61	62	63
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	0,35	0,25	0,3	0,10	0,10	0,15
E8				0,15		
E9					0,15	
E15						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	64	65	66	67
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E2	0,25	0,20	0,20	0,20
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	68	69	70	71	72	73
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E2	0,35	0,25	0,3	0,10	0,10	0,15
E8				0,15		
E9					0,15	
E15						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond



**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	74	75	76	77
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E3	0,25	0,20	0,20	0,20
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	78	79	80	81	82	83
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E3	0,35	0,25	0,30	0,10	0,10	0,15
E8				0,15		
E9					0,15	
E15						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	84	85	86	87
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E4	0,25	0,20	0,20	0,20
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	88	89	90	91	92	93
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E4	0,35	0,25	0,30	0,10	0,10	0,15
E8				0,15		
E9					0,15	
E15						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	94	95	96	97
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E5	0,25	0,20	0,20	0,20
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	98	99	100	101	102	103
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E5	0,35	0,25	0,30	0,10	0,10	0,15
E8				0,15		
E9					0,15	
E15						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	104	105	106	107
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E6	0,20	0,15	0,15	0,15
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	108	109	110	111	112	113
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E6	0,25	0,20	0,25	0,05	0,05	0,10
E8				0,15		
E9					0,15	
E15						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond



**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>114</b>	<b>115</b>	<b>116</b>	<b>117</b>
<b>Farbstoffe</b>	<b>(Farbstoffmenge in Gramm)</b>			
<b>E7</b>	0,25	0,20	0,20	0,20
<b>E10</b>	0,30			
<b>E11</b>		0,30		
<b>E12</b>			0,30	
<b>E14</b>				0,30
<b>K31</b>	0,18			0,20
<b>K32</b>		0,22		
<b>K33</b>			0,20	
<b>K25</b>	0,30	0,30		0,30
<b>K26</b>			0,35	
<b>Färbeergebnis</b>	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	118	119	120	121	122	123
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E7	0,35	0,25	0,30	0,10	0,10	0,15
E8				0,15		
E9					0,15	
E15						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

**Tabelle 6:** Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	124	125	126	127	128	129
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	1,80	1,80	1,80	0,70	0,70	0,70
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

**Tabelle 6:** (Forsetzung)

Beispiel Nr.	130	131	132	133	134	135
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E2	2,00	2,00	2,00	0,80	0,80	0,80
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

**Tabelle 6:** (Forsetzung)

Beispiel Nr.	136	137	138	139	140	141
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E3	2,00	2,00	2,00	0,80	0,80	0,80
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

**Tabelle 6:** (Forsetzung)

Beispiel Nr.	142	143	144	145	146	147
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E4	1,90	1,90	1,90	0,70	0,75	0,75
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

**Tabelle 6:** (Forsetzung)

Beispiel Nr.	148	149	150	151	152	153
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E5	2,0	2,0	2,0	0,8	0,80	0,80
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

**Tabelle 6:** (Forsetzung)

Beispiel Nr.	154	155	156	157	158	159
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E6	3,00	3,00	3,00	1,20	1,20	1,20
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

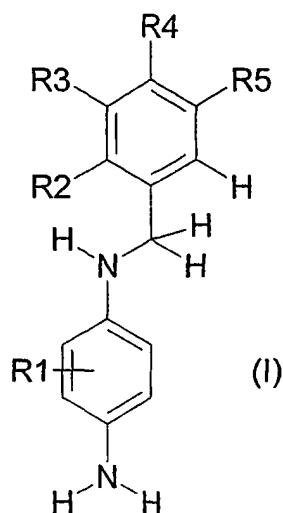
**Tabelle 6:** (Forsetzung)

Beispiel Nr.	160	161	162	163	164	165
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E7	2,00	2,00	2,00	0,80	0,80	0,80
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozent dar.

# Patentansprüche

1. N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



worin

**R1** gleich Wasserstoff, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe oder einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe ist ;

**R2** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer Cyanogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylaminogruppe, einer Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, einer Di-(hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)aminogruppe, einer (Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)-aminogruppe, einer Trifluormethangruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe, einer Dihydroxy-(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe oder eine Morpholinogruppe ist;

**R3, R4** unabhängig voneinander Wasserstoff ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxy-

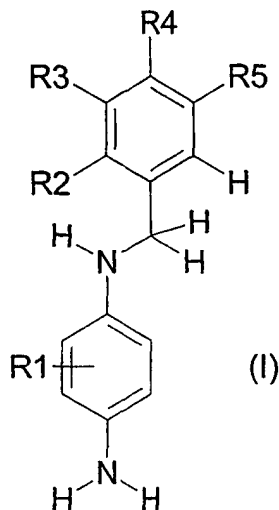
gruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylaminogruppe, eine Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylaminogruppe, eine Di-(hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)aminogruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine Acetamidogruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe oder eine Dihydroxy-(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe darstellen oder **R3** und **R4** gemeinsam eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden; **R5** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe oder einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe ist; unter der Bedingung, dass

(i) mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist und (ii) **R1** nicht gleich Wasserstoff oder einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe ist, wenn gilt **R2=R4=R5**= Wasserstoff und **R3**= Chlor und (iii) **R4** nicht gleich einer Nitrogruppe, einer Methylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Aminogruppe, einer Dimethylaminogruppe, einem Bromatom oder einem Chloratom ist, wenn gilt **R1=R2=R3=R5**= Wasserstoff.

2. Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass (i) **R1** und einer der Reste **R2** bis **R5** Wasserstoff bedeuten und/oder (ii) 3 der Reste **R1** bis **R5** gleich Wasserstoff sind und die beiden verbleibenden Reste unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Methoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe darstellen oder (im Falle von **R3** und **R4**) gemeinsam eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden, wobei **R2** keine Hydroxygruppe ist und mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist; und/oder (iii) 4 der Reste **R1** bis **R5** gleich Wasserstoff sind und der 5. Rest eine Methoxygruppe, eine Hydroxyethoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe bedeutet, wobei **R2** keine Hydroxygruppe ist und mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist.



3. Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es als Entwicklersubstanz mindestens ein N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivat der allgemeinen Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthält,



worin

**R1** gleich Wasserstoff, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe oder einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe ist ;

**R2** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer Cyanogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylaminogruppe, einer Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, einer Di-(hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)aminogruppe, einer (Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)-aminogruppe, einer Trifluormethangruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe, einer Dihydroxy-(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe oder eine Morpholinogruppe ist;

**R3, R4** unabhängig voneinander Wasserstoff ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylaminogruppe, eine Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylaminogruppe, eine Di-(hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)aminogruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine Acetamidogruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe oder eine Dihydroxy-(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe darstellen oder **R3** und **R4** gemeinsam eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden;

**R5** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe oder einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe ist; unter der Bedingung, dass (i) mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist und (ii) **R1** nicht gleich Wasserstoff oder einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe ist, wenn gilt **R2=R4=R5=** Wasserstoff und **R3=** Chlor.

4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass (i) **R1** und einer der Reste **R2** bis **R5** Wasserstoff bedeuten und/oder (ii) 3 der Reste **R1** bis **R5** gleich Wasserstoff sind und die beiden verbleibenden Reste unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Methoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe darstellen oder (im Falle von **R3** und **R4**) gemeinsam eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden, wobei **R2** keine Hydroxygruppe ist und mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist; und/oder (iii) 4 der Reste **R1** bis **R5** gleich Wasserstoff sind und der 5. Rest eine Methoxygruppe, eine Hydroxyethoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe bedeutet, wobei **R2** keine Hydroxygruppe ist und mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist.

5. Mittel nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-((3-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-Aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((2-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-Hydroxy-3,5-dimethyl-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-Benzo[1,3]dioxol-5-ylmethyl-1,4-diaminobenzol; N-{4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid und N-((4-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol sowie den physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten ist.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 aufweist.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol,

1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxy-ethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethyl-amino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)-amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoe-säure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels, jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No

PCT/EP 01/03121

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C211/51 C07C215/50 C07C217/58 C07D295/12 C07C215/14  
 C07C233/43 C07C215/68 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 180 399 A (GROLIER JEAN F ET AL) 19 January 1993 (1993-01-19) column 3, line 57 - line 61; claims 21-23 column 1, line 66 - line 68 ----	1-11
Y	DE 34 32 214 A (HENKEL KGAA) 13 March 1986 (1986-03-13) cited in the application page 4, line 1 - page 5, line 5; claims; examples ----	1-11
Y	EP 0 024 660 A (HENKEL KGAA) 11 March 1981 (1981-03-11) page 3, line 5 - line 16; claims page 8, line 15 - line 18 ----- -/--	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 June 2001

Date of mailing of the international search report

26/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seufert, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03121

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C211/51 C07C215/50 C07C217/58 C07D295/12 C07C215/14  
C07C233/43 C07C215/68 A61K7/13

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07D A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 180 399 A (GROLIER JEAN F ET AL) 19. Januar 1993 (1993-01-19) Spalte 3, Zeile 57 - Zeile 61; Ansprüche 21-23 Spalte 1, Zeile 66 - Zeile 68 ---	1-11
Y	DE 34 32 214 A (HENKEL KGAA) 13. März 1986 (1986-03-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 1 -Seite 5, Zeile 5; Ansprüche; Beispiele ---	1-11
Y	EP 0 024 660 A (HENKEL KGAA) 11. März 1981 (1981-03-11) Seite 3, Zeile 5 - Zeile 16; Ansprüche Seite 8, Zeile 15 - Zeile 18 ---	1-11
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juni 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/06/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seufert, G

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03121

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 128, no. 23, 8. Juni 1998 (1998-06-08) Columbus, Ohio, US; abstract no. 282671, CHEREZOVA, E. N. ET AL: "Reaction of dimethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl )amine with substituted arylamines" XP002169308 RN 205809-24-1 & RUSS. J. GEN. CHEM. (1997), 67(6), 932-935 , 1997,	1,2
X	----- DATABASE CROSSFIRE 'Online! Beilsteininformationssysteme ; XP002169310 BRN 3282343 & PAAL; POLLER: J. PRAKT. CHEM. <2>54, 1896,272,	1,2
X	----- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 65, no. 5, 29. August 1966 (1966-08-29) Columbus, Ohio, US; abstract no. 7001f, G. N. WALKER ET AL.: "Synthesis of varied heterocyclic and substituted aryl alkyl secondary amines, related Schiff bases, and amides" XP002169309 RN 14015-50-0 & J. MED. CHEM., Bd. 9, Nr. 4, 1966, Seiten 624-30, -----	1,2



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03121

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5180399 A	19-01-1993	LU 86899 A	19-01-1989
		AR 240013 A	31-01-1990
		AU 618735 B	09-01-1992
		AU 1660688 A	01-12-1988
		BE 1001113 A	18-07-1989
		BE 1001114 A	18-07-1989
		BR 8802536 A	20-12-1988
		CH 672731 A	29-12-1989
		CH 672732 A	29-12-1989
		DE 3817687 A	15-12-1988
		DE 3817710 A	15-12-1988
		ES 2006953 A	16-05-1989
		ES 2006954 A	16-05-1989
		FR 2615730 A	02-12-1988
		FR 2615731 A	02-12-1988
		GB 2205329 A,B	07-12-1988
		GB 2205111 A,B	30-11-1988
		GR 88100346 A	23-02-1989
		GR 88100347 A	23-02-1989
		IT 1224337 B	04-10-1990
		IT 1219328 B	03-05-1990
		JP 1110613 A	27-04-1989
		JP 4002568 B	20-01-1992
		JP 4002569 B	20-01-1992
		JP 64003111 A	06-01-1989
		NL 8801318 A	16-12-1988
		PT 87559 A,B	31-05-1989
		US 4985955 A	22-01-1991
		US 5180397 A	19-01-1993
		ZA 8803727 A	31-01-1990
DE 3432214 A	13-03-1986	DK 398485 A	02-03-1986
		EP 0173932 A	12-03-1986
		FI 853314 A	02-03-1986
		JP 61083112 A	26-04-1986
		NO 853431 A	03-03-1986
EP 0024660 A	11-03-1981	DE 2934330 A	12-03-1981
		DK 331380 A	25-02-1981
		FI 802406 A	25-02-1981
		JP 56034616 A	06-04-1981
		NO 802320 A,B,	25-02-1981
		US 4325704 A	20-04-1982

## B e s c h r e i b u n g

### **N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate enthaltende Färbemittel für Keratinfasern sowie neue N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate**

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwickler-substanz/Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate enthalten, sowie neue N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate.

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol und Derivate des m-Phenylendiamins zu nennen sind.

An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibeechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen

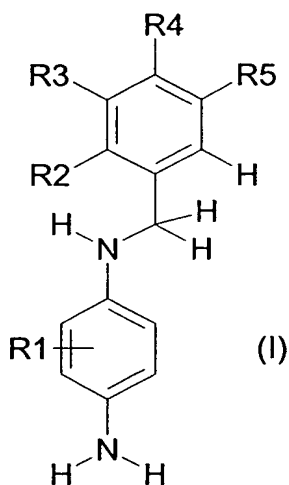
Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Aus der DE-OS 34 32 214 sind bereits Mittel zum Färben von Haaren mit einem Gehalt an bestimmten N-Benzyl-p-phenylendiamin, beispielsweise N-Benzyl-p-phenylendiamin, N4-Benzyl-1,4-diamino-2-methylbenzol und 2-(((4-aminophenyl)amino)methyl)-4,6-dichlor-phenol, bekannt. Diese Verbindungen erfüllen jedoch die an Farbstoffe für Oxidationsfärbemittel gestellten Anforderungen nicht in jeder Hinsicht. Es bestand daher weiterhin ein Bedarf nach geeigneten neuen Farbstoffen.

Es wurde nun gefunden, dass bei Verwendung von N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivaten der allgemeinen Formel (I) intensive braune, blaue und rote Farbnuancen erhalten werden.

Gegenstand der vorliegende Erfindung ist daher ein Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Pelzen, Federn oder Haaren, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, das als Entwicklersubstanz mindestens ein N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivat der Formel (I) enthält,

3



worin

**R1**

gleich Wasserstoff, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe oder einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe ist ;

**R2**

gleich Wasserstoff, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer Cyanogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylaminogruppe, einer Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, einer Di-(hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)aminogruppe, einer (Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)aminogruppe, einer Trifluormethangruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe, einer Dihydroxy-(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe oder eine Morpholinogruppe ist;

**R3, R4**

unabhängig voneinander Wasserstoff ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe,

eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylaminogruppe, eine Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylaminogruppe, eine Di-(hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)aminogruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine Acetamidogruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe oder eine Dihydroxy-(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe darstellen oder **R3** und **R4** gemeinsam eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden;

**R5**

gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe oder einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe ist;

unter der Bedingung, dass

- (i) mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist und
- (ii) **R1** nicht gleich Wasserstoff oder einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe ist, wenn gilt **R2=R4=R5**= Wasserstoff und **R3**= Chlor.

Als Verbindungen der Formel (I) können beispielweise genannt werden:

N-((2-Aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-Aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((4-Aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((4-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-(1-Hydroxyethoxy)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-(1-Hydroxyethoxy)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((4-Hydroxy-3,5-dimethyl-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((4-(1-Hydroxyethoxy)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((4-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-

diaminobenzol, N-((2-(2-Hydroxyethylamino)-phenyl)methyl)-1,4-  
 diaminobenzol, N-((2-(Bis-(2-hydroxyethyl)amino)-phenyl)methyl)-1,4-  
 diaminobenzol, N-((2-Dimethylamino-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol,  
 N-((2-Pyrrolidino-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-(2-Hydroxy-  
 ethylamino)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-(Bis-(2-hydroxy-  
 ethyl)amino)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-Dimethylamino-  
 phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-Pyrrolidino-phenyl)methyl)-1,4-  
 diaminobenzol, N-((4-(2-Hydroxyethylamino)-phenyl)methyl)-1,4-diamino-  
 benzol, N-((4-(Bis-(2-hydroxyethyl)amino)-phenyl)methyl)-1,4-diamino-  
 benzol, N-((4-Dimethylamino-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol,  
 N-((4-Pyrrolidino-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-Benzo[1,3]dioxol-  
 5-ylmethyl-1,4-diaminobenzol, N-Benzo[1,3]dioxol-6-ylmethyl-1,4-diamino-  
 benzol, N-{2-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid,  
 N-{3-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid, N-{4-[(4-Amino-  
 phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid, N-((2,3-Diaminophenyl)methyl)-  
 1,4-diaminobenzol, N-((2,3-Dihydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol,  
 N-((2,4-Diaminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2,4-Dihydroxy-  
 phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2,5-Diaminophenyl)methyl)-1,4-  
 diaminobenzol, N-((2,5-Dihydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol,  
 N-((2,6-Diaminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2,6-Dihydroxy-  
 phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-Hydroxy-3-aminophenyl)methyl)-  
 1,4-diaminobenzol, N-((2-Hydroxy-4-aminophenyl)methyl)-1,4-diamino-  
 benzol, N-((2-Hydroxy-5-aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol,  
 N-((3-Hydroxy-4-aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((3-Hydroxy-  
 5-aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-Amino-3-hydroxy-  
 phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol, N-((2-Amino-4-hydroxyphenyl)methyl)-  
 1,4-diaminobenzol, N<sup>1</sup>-((2-Aminophenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-  
 diaminobenzol, N<sup>1</sup>-((2-Aminophenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol,  
 N<sup>1</sup>-((3-Aminophenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol,

$N^1$ -((3-Aminophenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol,  $N^1$ -((3-Hydroxyphenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol,  $N^1$ -((3-Hydroxyphenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol,  $N^1$ -((4-Aminophenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol,  $N^1$ -((4-Aminophenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol,  $N^1$ -((4-Hydroxyphenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol,  $N^1$ -((4-Hydroxyphenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol,  $N^4$ -((2-Aminophenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol,  $N^4$ -((2-Aminophenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol,  $N^4$ -((3-Aminophenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol,  $N^4$ -((3-Aminophenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol,  $N^4$ -((3-Hydroxyphenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol,  $N^4$ -((3-Hydroxyphenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol,  $N^4$ -((4-Aminophenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol,  $N^4$ -((4-Aminophenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol,  $N^4$ -((4-Hydroxyphenyl)methyl)-2-(2-hydroxyethyl)-1,4-diaminobenzol,  $N^4$ -((4-Hydroxyphenyl)methyl)-2-methyl-1,4-diaminobenzol.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I) in denen

- (i) **R1** und einer der Reste **R2** bis **R5** Wasserstoff bedeuten und/oder
- (ii) 3 der Reste **R1** bis **R5** gleich Wasserstoff sind und die beiden verbleibenden Reste unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Methoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe darstellen oder (im Falle von **R3** und **R4**) gemeinsam eine –O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden, wobei **R2** keine Hydroxygruppe ist und mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist; und/oder
- (iii) 4 der Reste **R1** bis **R5** gleich Wasserstoff sind und der 5. Rest eine Methoxygruppe, eine Hydroxyethoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe bedeutet, wobei **R2** keine Hydroxygruppe ist und mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist;

unter der Bedingung, dass mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist und **R1** nicht gleich Wasserstoff oder einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe ist, wenn gilt **R2=R4=R5=** Wasserstoff und **R3=** Chlor.

Besonders bevorzugt sind die folgenden N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate der Formel (I): N-((3-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-Aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((2-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-Hydroxy-3,5-dimethyl-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-Benzo[1,3]dioxol-5-ylmethyl-1,4-diamino-benzol; N-{4-[(4-Aminophenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid und N-((4-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol sowie deren physiologisch verträglichen Salze.

Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

Die N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate der Formel (I) sind in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Gesamtmenge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise 2,6-Diamino-pyridin,



2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-  
 benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-  
 methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol,  
 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-  
 methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin,  
 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin,  
 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol,  
 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-  
 diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol,  
 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin,  
 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-  
 methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-  
 amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-  
 phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxy-  
 ethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethyl-  
 amino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-  
 phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-  
 phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-  
 2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol,  
 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-  
 methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)-  
 amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-  
 ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxy-  
 propyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-  
 phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol,  
 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin,  
 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-  
 acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-  
 dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-

2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methyendioxyphenol, 3,4-Methyendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methyendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen Verbindungen der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwickler-substanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, diese Verbindungen gemeinsam mit bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethanol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten (beispielsweise 4-Amino-3-methylphenol), 4,5-Diamino-1-benzyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-((4'-methylbenzyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-methoxybenzyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(3'-methoxybenzyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-((4'-methylphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-methoxyphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(3'-methoxyphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorphenyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-1H-pyrazol, 4-Amino-1-((4-methoxyphenyl)methyl)-5-(methylamino)-1H-pyrazol, 4-Amino-5-((2-hydroxyethyl)amino)-1-(phenylmethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-3-phenyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenyl-1H-Pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-isopropyl)-1H-pyrazol oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt. Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschuß (beispielsweise in einem Verhältnis (Kuppler : Entwickler) von 1:2 bis 1:0,5) vorhanden sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'imino-2'',5''-cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'amino-3'-methyl-phenyl)-(4''-imino-3''-methyl-2'',5''cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino-4-

nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5-hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraamino-antrachinon, enthalten. Die vorgenannten Farbkomponenten können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,1 bis 4 Gewichtsprozent enthalten sein.

Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwickler-substanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Darüber hinaus können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel, falls dieses zur Färbung von Haaren verwendet werden soll, noch weitere für kosmetische Mittel übliche Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole,

beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch

mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 50 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf. Das nach dem Vermischen mit dem Oxidationsmittel erhaltene gebrauchsfertige Oxidationshaarfärbemittel hat vorzugsweise einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12-prozentigen, vorzugsweise 6-prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6-prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugsweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Das erfindungsgemäße Färbemittel mit einem Gehalt an N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivaten der Formel (I) als Entwicklersubstanz ermöglicht Färbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bietet das erfindungsgemäße Färbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten

eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften des Färbemittels gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß dieses Mittel insbesondere auch eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglicht.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren, beispielsweise dem in den Ausführungsbeispielen beschriebenen Verfahren, erfolgen.

Die N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate der Formel (I) sind gut in Wasser löslich und ermöglichen Färbungen mit hoher Farbintensität und ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Sie weisen weiterhin eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der hier beschriebenen Oxidationsfärbemitteln, auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate der allgemeinen Formel (I), wobei **R4** nicht gleich einer Nitrogruppe, einer Methylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Aminogruppe, einer Dimethylaminogruppe, einem Bromatom oder einem Chloratom ist, wenn gilt **R1=R2=R3=R5=** Wasserstoff; oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

## Beispiele

### **Beispiele 1: Synthese von N-Benzyl-1,4-diamino-benzolen**

0,031 g (0,15 mmol) N-(4-Aminophenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und 0,10 mmol des entsprechenden Aldehyds werden in 1,2-Dichlorethan gelöst. Anschliessend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1-molar in 1,2-Dichlorethan) und 0,06 g  $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$  (0,3 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung wird 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur (20-25 °C) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol und 1,5 ml einer 2,9-molaren ethanolische Salzsäurelösung auf 50 °C erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

#### **a. N-((3-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 3-Hydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (87% der Theorie)

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  215(100)

#### **b. N-((4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 4-(2-Hydroxyethoxy)-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (75% der Theorie)

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  259(100)

#### **c. N-{4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 4-Acetamino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (76% der Theorie)

Massenspektrum:  $\text{MH}^+$  256(100)



d. 4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-2,6-dimethyl-phenol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2,6-Dimethyl-4-hydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (79% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 243(100)

e. N-Benzo[1,3]dioxol-5-ylmethyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,4-Methylenedioxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (79% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 316(100)

f. N-((4-Hydroxyphenyl)-methyl)-1,4-diaminobenzol

Verwendeter Aldehyd: 4-Hydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (100% der Theorie)

Massspketren: MH<sup>+</sup> 215(100)

g. N-((4-Aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: N-(4-Formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Ausbeute: 0,025 g (77% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 214(100)

h. N-(2-Amino-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-Amino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (77% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 214(100)

i. N-(2-Methoxy-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-Methoxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (83% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 229(100)

j. 4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-1,2-dihydroxy-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0.025 g (82% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 231(100)

k. 5-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-1,3-dihydroxy-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,5-Dihydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (82% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 231(100)l. 5-(4-Amino-phenyl)aminomethyl-1,3-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,5-Diamino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (66% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 228(100)m. N-((4-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Methoxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (83% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 229(100)n. 4-Amino-2-[(4-amino-phenylamino)-methyl]-phenol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: N-(4-Hydroxy-3-formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester

Ausbeute: 0,025 g (73% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 230(100)o. N-(4-Pyrrolidin-1-yl-benzyl)-1,4-diamino-benzol

Verwendeter Aldehyd: 4-Pyrrolidino-benzaldehyd

Ausbeute: 10 g (30% der Theorie)

p. 2-[{4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenyl}-(2-hydroxyethyl)-amino]-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-(Bis(2-Hydroxyethyl)amino)-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (60% der Theorie)

q. N-(4-Nitro-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Nitro-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (79% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 244(20)

**r. N-(4-Dimethylamino-benzyl)-1,4-diamino-benzol**

Verwendeter Aldehyd: 4-Dimethylamino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (100% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 242(25)**s. 2-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-1,4-dihydroxy-benzol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 3,6-Dihydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (82% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 231(100)**t. N-(2,4-Dinitro-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 2,4-Dinitro-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (69% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 289(70)**u. N-(2-Morpholin-4-yl-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 2-Morpholino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (70% der Theorie)

**Beispiele 2: Synthese von N<sup>1</sup>-Benzyl-1,4-Diamino-2-methyl-benzolen und N<sup>4</sup>-Benzyl-1,4-Diamino-2-methyl-benzolen**

0,033 g (0,15 mmol) eine Mischung aus N-(4-Amino-2-methyl-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und von N-(4-Amino-3-methyl-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und 0,1 mmol des entsprechenden Aldehyds werden in 1,2-Dichlorethan gelöst. Anschliessend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1-molar in 1,2-Dichlorethan) und 0,06 g NaBH(OAc)<sub>3</sub> (0,3 mmol) zugegeben und die Reaktionmischung wird 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur (20-25 °C) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am

Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol und 1,5 ml einer 2,9-molaren ethanolische Salzsäurelösung auf 50 °C erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

**a. N<sup>1</sup>-(4-Amino-benzyl)-2-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid und N<sup>1</sup>-(4-Amino-benzyl)-3-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: N-(4-Formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Ausbeute: 0,025 g (37% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 228(40)

**b. 4-Amino-2-[(4-amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-phenol Hydrochlorid und 4-Amino-2-[(4-amino-3-methyl-phenylamino)-methyl]-phenol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: N-(4-Hydroxy-3-formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester

Ausbeute: 0,025 g (35% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 244(100)

**c. N<sup>1</sup>-(2-Methoxy-benzyl)-2-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid und N<sup>1</sup>-(2-Methoxy-benzyl)-3-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 2-Methoxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (39% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 243(100)

**d. N<sup>1</sup>-(3-Amino-benzyl)-2-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid und N<sup>1</sup>-(3-Amino-benzyl)-3-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 3-Amino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (37% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 228(100)

**e.** 3-[(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-phenol Hydrochlorid und  
3-[(4-Amino-3-methyl-phenylamino)-methyl]-phenol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3-Hydroxybenzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (41% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 229(100)

**f.** N<sup>1</sup>-(4-Methoxy-benzyl)-2-methyl-1,4-diamino-benzol und  
N<sup>1</sup>-(4-Methoxy-benzyl)-3-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendete Aldehydderivat: 4-Methoxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (39% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 243(100)

**g.** 5-(4-Amino-2-methyl-phenyl)aminomethyl-1,3-diamino-benzol  
Hydrochlorid und 5-(4-Amino-3-methyl-phenyl)aminomethyl-1,3-  
diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,5-Diamino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (32% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 243(100)

**h.** 2-{4-[(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-phenoxy}-ethanol  
Hydrochlorid und 2-{4-[(4-Amino-3-methyl-phenylamino)-methyl]-  
phenoxy}-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-(2-Hydroxy-ethoxy)-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (36% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 273(100)

**i.** 2-{[4-[(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-phenyl]-(2-hydroxy-  
ethyl)-amino]-ethanol und 2-{[4-[(4-Amino-3-methyl-phenylamino)-  
methyl]-phenyl]-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol

Verwendeter Aldehyd: 4-(Bis-(2-hydroxyethyl)-amino)-benzaldehyd

Ausbeute: 10 g (16% der Theorie)

j. N<sup>1</sup>-(2-Amino-benzyl)-2-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid und N<sup>1</sup>-(2-Amino-benzyl)-3-methyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-Amino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (37% der Theorie)

k. 2-[(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-1,4-dihydroxy-benzol Hydrochlorid und 2-[(4-Amino-3-methyl-phenylamino)-methyl]-1,4-dihydroxy-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,6-Dihydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (39% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 245(100)

l. 2-Methyl-N<sup>1</sup>-(4-nitro-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid und 3-Methyl-N<sup>1</sup>-(4-nitro-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Nitro-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (37% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 258(100)

m. 2-{4-[(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-phenoxy}-ethanol Hydrochlorid und 2-{4-[(4-Amino-3-methyl-phenylamino)-methyl]-phenoxy}-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-(2-Hydroxy-ethoxy)-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (36% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 273(100)

n. N-{4-[(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid Hydrochlorid und N-{4-[(4-Amino-3-methyl-phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 4-Acetamido-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (36% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 270(100)

**o. 4-[(4-Amino-2-methyl-phenylamino)-methyl]-phenol Hydrochlorid und  
4-[(4-Amino-3-methyl-phenylamino)-methyl]-phenol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 4-Hydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (41% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 229(100)

**p. 2-Methyl-N<sup>1</sup>-(2-morpholin-4-yl-benzyl)-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid  
und 3-Methyl-N<sup>1</sup>-(2-morpholin-4-yl-benzyl)-1,4-diamino-benzol  
Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 2-Morpholino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (30% der Theorie)

**q. N<sup>1</sup>-(4-Dimethylamino-benzyl)-2-methyl-1,4-diamino-benzol und  
N<sup>1</sup>-(4-Dimethylamino-benzyl)-3-methyl-1,4-diamino-benzol**

Verwendeter Aldehyd: 4-Dimethylamino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (48% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>-</sup> 254(100)

**Beispiele 3: Synthese von N<sup>1</sup>-Benzyl-1,4-diamino-2-(2-hydroxyethyl)-  
benzolen und N<sup>4</sup>-Benzyl-1,4-diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzolen**

0,038 g (0,15 mmol) eine Mischung von N-(4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und von N-(4-Amino-3-(2-hydroxyethyl)-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester und 0,1 mmol des entsprechenden Aldehyds werden in 1,2-Dichlorethan gelöst.

Anschliessend werden 0,1 ml einer Essigsäurelösung (1-molar in 1,2-Dichlorethan) und 0,06 g NaBH(OAc)<sub>3</sub> (0,3 mmol) zugegeben und die Reaktionmischung wird 5 bis 15 Stunden bei Raumtemperatur (20-25 °C) gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet.

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol und 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung auf 50 °C erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

**a. 2-[5-Amino-2-(4-nitro-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid und 2-[6-Amino-3-(4-nitro-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 4-Nitro-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (34% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 288(100)

**b. 2-[5-Amino-2-(3-amino-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid und 2-[6-Amino-3-(3-amino-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 3-Amino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (34% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 258(100)

**c. 2-[5-Amino-2-(4-amino-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid und 2-[6-Amino-3-(4-amino-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: N-(4-Formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

Ausbeute: 0,025 g (34% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 258(50)

**d. 2-[5-Amino-2-(4-methoxy-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid und 2-[6-Amino-3-(4-methoxy-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid**

Verwendeter Aldehyd: 4-Methoxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (35% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 273(100)



e. 2-[(4-{[4-Amino-2-(2-hydroxy-ethyl)-phenylamino]-methyl}-phenyl)-(2-hydroxyethyl)-amino]-ethanol und 2-[(4-{[4-Amino-3-(2-hydroxyethyl)-phenylamino]-methyl}-phenyl)-(2-hydroxyethyl)-amino]-ethanol

Verwendeter Aldehyd: 4-Bis(2-hydroxyethyl)amino-benzaldehyd

Ausbeute: 15 g (25% der Theorie)

f. 2-[5-Amino-2-(2-methoxy-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid und 2-[6-Amino-3-(2-methoxy-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-methoxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (36% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 273(100)

g. 2-[5-Amino-2-(2-amino-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid und 2-[6-Amino-3-(2-amino-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-Amino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (34% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 258(100)

h. 2-{[4-Amino-2-(2-hydroxy-ethyl)-phenylamino]-methyl}-1,4-dihydroxy-benzol Hydrochlorid und 2-{[4-Amino-3-(2-hydroxy-ethyl)-phenylamino]-methyl}-1,4-dihydroxy-benzol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,6-Dihydroxy-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (36% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 275(100)

i. 4-Amino-2-{[4-amino-2-(2-hydroxy-ethyl)-phenylamino]-methyl}-phenol Hydrochlorid und 4-Amino-2-{[4-amino-3-(2-hydroxy-ethyl)-phenylamino]-methyl}-phenol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: N-(4-Hydroxy-3-formyl-phenyl)-carbaminsäure-tert-butylester

Ausbeute: 0,025 g (32% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 274(100)

j. 2-[5-Amino-2-(2-morpholin-4-yl-benzylamino)-phenyl]-ethanol  
Hydrochlorid und 2-[6-Amino-3-(2-morpholin-4-yl-benzylamino)-  
phenyl]-ethanol Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 2-Morpholino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (28% der Theorie)

k. 2-[5-Amino-2-(4-dimethylamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol und  
2-[6-Amino-3-(4-dimethylamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol

Verwendeter Aldehyd: 4-Dimethylamino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (42% der Theorie)

l. 2-[2 -Amino-5-(3,5-diamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol Hydrochlorid  
und 2-[5-Amino-2-(3,5-diamino-benzylamino)-phenyl]-ethanol  
Hydrochlorid

Verwendeter Aldehyd: 3,5-Diamino-benzaldehyd

Ausbeute: 0,025 g (29% der Theorie)

Massenspektrum: MH<sup>+</sup> 273(100)

#### **Beispiele 4 bis 53: Haarfärbemittel**

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

1,25 mmol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 1
1,25 mmol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 1
1,0 g	Kaliumoleat (8-prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ammoniak (22-prozentige wässrige Lösung)
1,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

50 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 50 g einer 6-prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Tabelle 1:**

Beispiel Nr.	Entwickler- substanz der Formel (I)	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Di- hydroxy- benzol	II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat	III. 5-Amino-2- methyl- phenol	IV. 1-Naphtol
4.	gemäß Beispiel 1a	braun	dunkelblau	purpur	blau
5.	gemäß Beispiel 1b	dunkel- blond	dunkelblau	purpur	blau
6.	gemäß Beispiel 1c	dunkel- blond	dunkelblau	purpur	blau
7.	gemäß Beispiel 1d	grau	blau	purpur	blau
8.	gemäß Beispiel 1e	dunkel- blond	blau	purpur	blau
9.	gemäß Beispiel 1f	dunkel- blond	blau	purpur	blau

**Tabelle 1 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>Ent- wickler- substanz der Formel (I)</b>	<b>Kupplersubstanz</b>			
		<b>I. 1,3-Di- hydroxy- benzol</b>	<b>II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat</b>	<b>III. 5-Amino-2- methyl- phenol</b>	<b>IV. 1-Naphtol</b>
<b>10.</b>	gemäß Beispiel 1g	dunkel- blond	blau	purpur	blau
<b>11.</b>	gemäß Beispiel 1h	mittel- blond	blau	purpur	blau
<b>12.</b>	gemäß Beispiel 1i	hell- blond	blau	purpur	blaugrau
<b>13.</b>	gemäß Beispiel 1j	blond	blau	purpur	blaugrau
<b>14.</b>	gemäß Beispiel 1k	dunkel- blond	blau	purpur	blaugrau
<b>15.</b>	gemäß Beispiel 1l	braun	blau	purpurblau	blaugrau
<b>16.</b>	gemäß Beispiel 1m	dunkel- blond	blau	darkpurpur	blau
<b>17.</b>	gemäß Beispiel 1n	hell- blond	blaugrau	purpur	purpur
<b>18.</b>	gemäß Beispiel 1o	hell- blond	blau	purpur	blau
<b>19.</b>	gemäß Beispiel 1p	mittel- blond	blau	purpur	blau

**Tabelle 1 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>Ent- wickler- substanz der Formel (I)</b>	<b>Kupplersubstanz</b>			
		<b>I. 1,3-Di- hydroxy- benzol</b>	<b>II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat</b>	<b>III. 5-Amino-2- methyl- phenol</b>	<b>IV. 1-Naphtol</b>
<b>20.</b>	gemäß Beispiel <b>1q</b>	dunkel- blond	blau	purpur	violett
<b>21.</b>	gemäß Beispiel <b>1r</b>	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>22.</b>	gemäß Beispiel <b>1s</b>	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>23.</b>	gemäß Beispiel <b>1t</b>	hell- blond	blau	purpur	hellviolett
<b>24.</b>	gemäß Beispiel <b>1u</b>	hell- blond	blau	purpur	hellviolett
<b>25.</b>	gemäß Beispiel <b>2a</b>	mittel- blond	blau	purpur	violett
<b>26.</b>	gemäß Beispiel <b>2b</b>	blond	blau	purpur	violett
<b>27.</b>	gemäß Beispiel <b>2c</b>	mittel- blond	blau	purpur	violett
<b>28.</b>	gemäß Beispiel <b>2d</b>	mittel- blond	blau	purpur	blau
<b>29.</b>	gemäß Beispiel <b>2e</b>	mittel- blond	blau	purpur	violett

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	Ent- wickler- substanz der Formel (I)	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Di- hydroxy- benzol	II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat	III. 5-Amino-2- methyl- phenol	IV. 1-Naphtol
30.	gemäß Beispiel 2f	mittel- blond	blau	purpur	violett
31.	gemäß Beispiel 2g	blond	blau	purpur	violett
32.	gemäß Beispiel 2h	hell- blond	blau	purpur	violett
33.	gemäß Beispiel 2i	hell- blond	blau	purpur	violett
34.	gemäß Beispiel 2j	hell- blond	blau	purpur	violett
35.	gemäß Beispiel 2k	hell- blond	blau	purpur	grau
36.	gemäß Beispiel 2l	blond	blau	purpur	grauviolett
37.	gemäß Beispiel 2m	hell- blond	blau	purpur	violett
38.	gemäß Beispiel 2n	dunkel- blond	blau	purpur	violett
39.	gemäß Beispiel 2o	hell- blond	blau	purpur	violett

**Tabelle 1 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>Ent- wickler- substanz der Formel (I)</b>	<b>Kupplersubstanz</b>			
		<b>I. 1,3-Di- hydroxy- benzol</b>	<b>II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat</b>	<b>III. 5-Amino-2- methyl- phenol</b>	<b>IV. 1-Naphtol</b>
<b>40.</b>	gemäß Beispiel <b>2p</b>	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>41.</b>	gemäß Beispiel <b>2q</b>	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>42.</b>	gemäß Beispiel <b>3a</b>	mittel- blond	blau	purpur	blaugrau
<b>43.</b>	gemäß Beispiel <b>3b</b>	hell- blond	blau	purpur	blau
<b>44.</b>	gemäß Beispiel <b>3c</b>	dunkel- blond	blau	purpur	violett
<b>45.</b>	gemäß Beispiel <b>3d</b>	hell- blond	blau	purpur	Hell-blau
<b>46.</b>	gemäß Beispiel <b>3e</b>	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>47.</b>	gemäß Beispiel <b>3f</b>	hell- blond	blau	purpur	violett
<b>48.</b>	gemäß Beispiel <b>3g</b>	hell- blond	blau	purpur	hellblau
<b>49.</b>	gemäß Beispiel <b>3h</b>	hell- blond	blau	purpur	violett

**Tabelle 1 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	Ent- wickler- substanz der Formel (I)	Kupplersubstanz			
		I. 1,3-Di- hydroxy- benzol	II. 1,3-Diamino-4- (2-hydroxy- ethoxy)- benzol-sulfat	III. 5-Amino-2- methyl- phenol	IV. 1-Naphtol
50.	gemäß Beispiel 3i	hell- blond	blau	purpur	violett
51.	gemäß Beispiel 3j	hell- blond	blau	purpur	hellblau
52.	gemäß Beispiel 3k	hell- blond	blau	purpur	violett
53.	gemäß Beispiel 3l	hell- blond	blau	purpur	Violett



**Beispiele 54 bis 123: Haarfärbemittel**

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	N-(Benzyl)-1,4-diamino-benzol (Entwicklersubstanz <b>E1</b> bis <b>E7</b> der Formel (I) gemäß Tabelle 2)
U g	Entwicklersubstanz <b>E8</b> bis <b>E15</b> gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz <b>K11</b> bis <b>K36</b> gemäß Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff <b>D1</b> bis <b>D3</b> gemäß Tabelle 3
10,0 g	Kaliumoleat (8-prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22-prozentige wässrige Lösung)
10,0 g	Ethanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Beispiele 124 bis 165: Haarfärbemittel**

Es werden cremeförmige Farbträgermassen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

X g	N-(Benzyl)-1,4-Diamino-benzol (Entwicklersubstanz <b>E1</b> der Formel (I) gemäß Tabelle 2)
U g	Entwicklersubstanz <b>E8</b> bis <b>E15</b> gemäß Tabelle 2
Y g	Kupplersubstanz <b>K11</b> bis <b>K36</b> gemäß Tabelle 4
Z g	direktziehender Farbstoff <b>D2</b> gemäß Tabelle 3
15,0 g	Cetylalkohol
0,3 g	Ascorbinsäure
3,5 g	Natriumlaurylalkoholdiglycoethersulfat, 28-prozentige wässrige Lösung
3,0 g	Ammoniak, 22-prozentige wässrige Lösung
0,3 g	Natriumsulfit, wasserfrei
ad 100 g	Wasser

30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6-prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

**Tabelle 2:**

<b>Entwicklersubstanzen</b>	
<b>E1</b>	N-((3-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid
<b>E2</b>	N-((4-Aminophenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid
<b>E3</b>	N-((4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid
<b>E4</b>	N-((4-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol Hydrochlorid
<b>E5</b>	N-{4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid Hydrochlorid
<b>E6</b>	N-((4-Hydroxyphenyl)-methyl)-1,4-diaminobenzol
<b>E7</b>	N-Benzo[1,3]dioxol-5-ylmethyl-1,4-diamino-benzol Hydrochlorid
<b>E8</b>	1,4-Diaminobenzol
<b>E9</b>	2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
<b>E10</b>	3-Methyl-4-amino-phenol
<b>E11</b>	4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
<b>E12</b>	4-Amino-phenol
<b>E13</b>	N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat
<b>E14</b>	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
<b>E15</b>	2,5-Diaminotoluol-sulfat

**Tabelle 3:**

<b>Direktziehende Farbstoffe</b>	
<b>D1</b>	2,6-Diamino-3-((pyridin-3-yl)azo)pyridin
<b>D2</b>	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
<b>D3</b>	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

**Tabelle 4:**

<b>Kupplersubstanzen</b>	
<b>K11</b>	1,3-Diaminobenzol
<b>K12</b>	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
<b>K13</b>	1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol-sulfat
<b>K14</b>	2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
<b>K15</b>	3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin
<b>K16</b>	3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin-dihydrochlorid
<b>K17</b>	2,4-Diamino-5-ethoxy-toluol-sulfat
<b>K18</b>	N-(3-Dimethylamino)phenylharnstoff
<b>K19</b>	1,3-Bis(2,4-Diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
<b>K21</b>	3-Amino-phenol
<b>K22</b>	5-Amino-2-methyl-phenol
<b>K23</b>	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
<b>K24</b>	5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
<b>K25</b>	1-Naphthol
<b>K26</b>	1-Acetoxy-2-methyl-naphthalin
<b>K31</b>	1,3-Dihydroxy-benzol
<b>K32</b>	2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
<b>K33</b>	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
<b>K34</b>	4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol-hydrochlorid
<b>K35</b>	3,4-Methylenedioxy-phenol
<b>K36</b>	2-Amino-5-methyl-phenol

**Tabelle 5:** Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	54	55	56	57
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E1	0,25	0,20	0,20	0,20
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>58</b>	<b>59</b>	<b>60</b>	<b>61</b>	<b>62</b>	<b>63</b>
<b>Farbstoffe</b>	<b>(Farbstoffmenge in Gramm)</b>					
<b>E1</b>	0,35	0,25	0,3	0,10	0,10	0,15
<b>E8</b>				0,15		
<b>E9</b>					0,15	
<b>E15</b>						0,15
<b>K12</b>			0,10			
<b>K13</b>	0,09	0,09				
<b>K31</b>	0,20			0,15	0,20	0,10
<b>K32</b>		0,20		0,10		0,10
<b>K33</b>			0,20			
<b>K21</b>	0,05					
<b>K22</b>		0,05				
<b>K23</b>			0,05	0,10	0,10	0,10
<b>Färbeergebnis</b>	blond	blond	blond	blond	blond	blond

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>64</b>	<b>65</b>	<b>66</b>	<b>67</b>
<b>Farbstoffe</b>	<b>(Farbstoffmenge in Gramm)</b>			
<b>E2</b>	0,25	0,20	0,20	0,20
<b>E10</b>	0,30			
<b>E11</b>		0,30		
<b>E12</b>			0,30	
<b>E14</b>				0,30
<b>K31</b>	0,18			0,20
<b>K32</b>		0,22		
<b>K33</b>			0,20	
<b>K25</b>	0,30	0,30		0,30
<b>K26</b>			0,35	
<b>Färbeergebnis</b>	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	68	69	70	71	72	73
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E2	0,35	0,25	0,3	0,10	0,10	0,15
E8				0,15		
E9					0,15	
E15						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond



**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	74	75	76	77
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E3	0,25	0,20	0,20	0,20
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	78	79	80	81	82	83
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E3	0,35	0,25	0,30	0,10	0,10	0,15
E8				0,15		
E9					0,15	
E15						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>84</b>	<b>85</b>	<b>86</b>	<b>87</b>
<b>Farbstoffe</b>	<b>(Farbstoffmenge in Gramm)</b>			
<b>E4</b>	0,25	0,20	0,20	0,20
<b>E10</b>	0,30			
<b>E11</b>		0,30		
<b>E12</b>			0,30	
<b>E14</b>				0,30
<b>K31</b>	0,18			0,20
<b>K32</b>		0,22		
<b>K33</b>			0,20	
<b>K25</b>	0,30	0,30		0,30
<b>K26</b>			0,35	
<b>Färbeergebnis</b>	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	88	89	90	91	92	93
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E4	0,35	0,25	0,30	0,10	0,10	0,15
E8				0,15		
E9					0,15	
E15						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	94	95	96	97
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)			
E5	0,25	0,20	0,20	0,20
E10	0,30			
E11		0,30		
E12			0,30	
E14				0,30
K31	0,18			0,20
K32		0,22		
K33			0,20	
K25	0,30	0,30		0,30
K26			0,35	
Färbeergebnis	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

Beispiel Nr.	98	99	100	101	102	103
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E5	0,35	0,25	0,30	0,10	0,10	0,15
E8				0,15		
E9					0,15	
E15						0,15
K12			0,10			
K13	0,09	0,09				
K31	0,20			0,15	0,20	0,10
K32		0,20		0,10		0,10
K33			0,20			
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>104</b>	<b>105</b>	<b>106</b>	<b>107</b>
<b>Farbstoffe</b>	<b>(Farbstoffmenge in Gramm)</b>			
<b>E6</b>	0,20	0,15	0,15	0,15
<b>E10</b>	0,30			
<b>E11</b>		0,30		
<b>E12</b>			0,30	
<b>E14</b>				0,30
<b>K31</b>	0,18			0,20
<b>K32</b>		0,22		
<b>K33</b>			0,20	
<b>K25</b>	0,30	0,30		0,30
<b>K26</b>			0,35	
<b>Färbeergebnis</b>	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>108</b>	<b>109</b>	<b>110</b>	<b>111</b>	<b>112</b>	<b>113</b>
<b>Farbstoffe</b>	<b>(Farbstoffmenge in Gramm)</b>					
<b>E6</b>	0,25	0,20	0,25	0,05	0,05	0,10
<b>E8</b>				0,15		
<b>E9</b>					0,15	
<b>E15</b>						0,15
<b>K12</b>			0,10			
<b>K13</b>	0,09	0,09				
<b>K31</b>	0,20			0,15	0,20	0,10
<b>K32</b>		0,20		0,10		0,10
<b>K33</b>			0,20			
<b>K21</b>	0,05					
<b>K22</b>		0,05				
<b>K23</b>			0,05	0,10	0,10	0,10
<b>Färbeergebnis</b>	blond	blond	blond	blond	blond	blond



**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>114</b>	<b>115</b>	<b>116</b>	<b>117</b>
<b>Farbstoffe</b>	<b>(Farbstoffmenge in Gramm)</b>			
<b>E7</b>	0,25	0,20	0,20	0,20
<b>E10</b>	0,30			
<b>E11</b>		0,30		
<b>E12</b>			0,30	
<b>E14</b>				0,30
<b>K31</b>	0,18			0,20
<b>K32</b>		0,22		
<b>K33</b>			0,20	
<b>K25</b>	0,30	0,30		0,30
<b>K26</b>			0,35	
<b>Färbeergebnis</b>	rotbraun	rotbraun	rotbraun	rotbraun

**Tabelle 5 (Fortsetzung)**

<b>Beispiel Nr.</b>	<b>118</b>	<b>119</b>	<b>120</b>	<b>121</b>	<b>122</b>	<b>123</b>
<b>Farbstoffe</b>	<b>(Farbstoffmenge in Gramm)</b>					
<b>E7</b>	0,35	0,25	0,30	0,10	0,10	0,15
<b>E8</b>				0,15		
<b>E9</b>					0,15	
<b>E15</b>						0,15
<b>K12</b>			0,10			
<b>K13</b>	0,09	0,09				
<b>K31</b>	0,20			0,15	0,20	0,10
<b>K32</b>		0,20		0,10		0,10
<b>K33</b>			0,20			
<b>K21</b>	0,05					
<b>K22</b>		0,05				
<b>K23</b>			0,05	0,10	0,10	0,10
<b>Färbeergebnis</b>	blond	blond	blond	blond	blond	blond

**Tabelle 6:** Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	124	125	126	127	128	129
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E1	1,80	1,80	1,80	0,70	0,70	0,70
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

**Tabelle 6:** (Forsetzung)

Beispiel Nr.	130	131	132	133	134	135
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E2	2,00	2,00	2,00	0,80	0,80	0,80
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

**Tabelle 6:** (Forsetzung)

Beispiel Nr.	136	137	138	139	140	141
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E3	2,00	2,00	2,00	0,80	0,80	0,80
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

**Tabelle 6:** (Forsetzung)

Beispiel Nr.	142	143	144	145	146	147
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E4	1,90	1,90	1,90	0,70	0,75	0,75
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

**Tabelle 6:** (Forsetzung)

Beispiel Nr.	148	149	150	151	152	153
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E5	2,0	2,0	2,0	0,8	0,80	0,80
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

**Tabelle 6:** (Forsetzung)

Beispiel Nr.	154	155	156	157	158	159
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E6	3,00	3,00	3,00	1,20	1,20	1,20
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

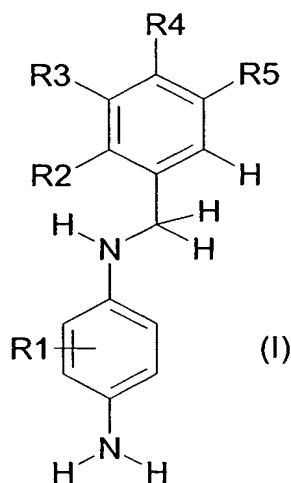
**Tabelle 6:** (Forsetzung)

Beispiel Nr.	160	161	162	163	164	165
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
E7	2,00	2,00	2,00	0,80	0,80	0,80
K12				0,10	0,10	0,10
K13	1,10	1,10	1,10			
K31	1,10	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
D2				0,10	0,10	0,10
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozente dar.

## Patentansprüche

1. N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



worin

**R1** gleich Wasserstoff, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe oder einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe ist ;

**R2** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer Cyanogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylaminogruppe, einer Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, einer Di-(hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)aminogruppe, einer (Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)-aminogruppe, einer Trifluormethangruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe, einer Dihydroxy-(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe oder eine Morpholinogruppe ist;

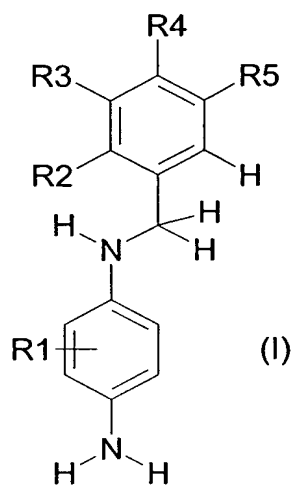
**R3, R4** unabhängig voneinander Wasserstoff ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxy-

gruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylaminogruppe, eine Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylaminogruppe, eine Di-(hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)aminogruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine Acetamidogruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe oder eine Dihydroxy-(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe darstellen oder **R3** und **R4** gemeinsam eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden; **R5** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe oder einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe ist; unter der Bedingung, dass (i) mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist und (ii) **R1** nicht gleich Wasserstoff oder einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe ist, wenn gilt **R2=R4=R5**= Wasserstoff und **R3**= Chlor und (iii) **R4** nicht gleich einer Nitrogruppe, einer Methylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Aminogruppe, einer Dimethylaminogruppe, einem Bromatom oder einem Chloratom ist, wenn gilt **R1=R2=R3=R5**= Wasserstoff.

2. Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass (i) **R1** und einer der Reste **R2** bis **R5** Wasserstoff bedeuten und/oder (ii) 3 der Reste **R1** bis **R5** gleich Wasserstoff sind und die beiden verbleibenden Reste unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Methoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe darstellen oder (im Falle von **R3** und **R4**) gemeinsam eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden, wobei **R2** keine Hydroxygruppe ist und mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist; und/oder (iii) 4 der Reste **R1** bis **R5** gleich Wasserstoff sind und der 5. Rest eine Methoxygruppe, eine Hydroxyethoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe bedeutet, wobei **R2** keine Hydroxygruppe ist und mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist.



3. Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es als Entwicklersubstanz mindestens ein N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivat der allgemeinen Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthält,



worin

**R1** gleich Wasserstoff, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe oder einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe ist ;

**R2** gleich Wasserstoff, einem Halogenatom (F, Cl, Br, J), einer Cyanogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylaminogruppe, einer Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, einer Di-(hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)aminogruppe, einer (Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)-aminogruppe, einer Trifluormethangruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, einer Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe, einer Dihydroxy-(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe oder eine Morpholinogruppe ist;

**R3, R4** unabhängig voneinander Wasserstoff ein Halogenatom, eine Hydroxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Aminogruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylaminogruppe, eine Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylaminogruppe, eine Di-(hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl)aminogruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine Acetamidogruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe oder eine Dihydroxy-(C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe darstellen oder **R3** und **R4** gemeinsam eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden;

**R5** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe oder einer (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe ist; unter der Bedingung, dass (i) mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist und (ii) **R1** nicht gleich Wasserstoff oder einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe ist, wenn gilt **R2=R4=R5=** Wasserstoff und **R3=** Chlor.

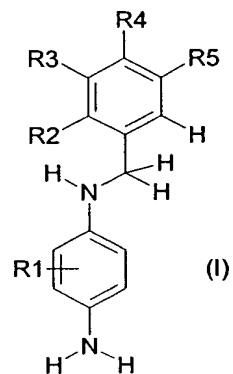
4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass (i) **R1** und einer der Reste **R2** bis **R5** Wasserstoff bedeuten und/oder (ii) 3 der Reste **R1** bis **R5** gleich Wasserstoff sind und die beiden verbleibenden Reste unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Methoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe darstellen oder (im Falle von **R3** und **R4**) gemeinsam eine -O-CH<sub>2</sub>-O-Brücke bilden, wobei **R2** keine Hydroxygruppe ist und mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist; und/oder (iii) 4 der Reste **R1** bis **R5** gleich Wasserstoff sind und der 5. Rest eine Methoxygruppe, eine Hydroxyethoxygruppe, eine Hydroxygruppe oder eine Aminogruppe bedeutet, wobei **R2** keine Hydroxygruppe ist und mindestens einer der Reste **R2** bis **R5** von Wasserstoff verschieden ist.

5. Mittel nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel (I) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-((3-Hydroxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-Aminophenyl)-methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-Hydroxyphenyl)-methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((2-Methoxyphenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-Hydroxy-3,5-dimethyl-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-((4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl)methyl)-1,4-diaminobenzol; N-Benzo[1,3]dioxol-5-ylmethyl-1,4-diaminobenzol; N-{4-[(4-Amino-phenylamino)-methyl]-phenyl}-acetamid und N-((4-Methoxyphenyl)-methyl)-1,4-diaminobenzol sowie den physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten ist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 aufweist.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol,

1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)-amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diamino-phenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxy-ethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethyl-amino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)-amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoe-säure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.

## Zusammenfassung

N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



enthaltende Färbemittel für Keratinfasern sowie neue N-Benzyl-p-phenylendiamin-Derivate.